

ARTICLE SUPERIOR IN MAKING WATERDROPS SLIP DOWN SURFACE  
THEREOF AND PROCESS FOR PRODUCING SUCH ARTICLE

BACKGROUND OF THE INVENTION

5       The present invention relates to an article having a functional (waterdrop slippage capable) film superior in making waterdrops slip down the surface of the article. This article can be used for architectural and vehicular windowpanes, mirrors, and industrial glasses.

      Various compositions (including silicone waxes, organopolysiloxanes,  
10 and surfactants) have been proposed in the course of improving waterdrop slippage capability.

      US Patent 3,579,540, corresponding to Japanese Patent Examined Publication JP-B-50-15473, discloses a water repellent composition containing an alkylpolysiloxane and a mineral acid.

15       Japanese Patent Unexamined Publication JP-A-5-301742 discloses a water repellent agent for automotive window glass. This water repellent agent contains an amino-modified silicone oil and a surfactant.

      JP-A-11-181412 discloses a surface treating agent containing a component that is a fluorine-containing silicone compound and/or its partial  
20 hydrolysate. This component contains a first essential unit in which a group (e.g.,  $-(CH_2)_3(CF_2)_7CH_3$  and  $-(CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$ ) is directly bonded to a silicon atom of an organosiloxane unit, and a second essential unit in which a group (e.g.,  $-(CH_2)_3SiCl_3$ ) is directly bonded to a silicon atom of an organosiloxane unit.

25       JP-A-2000-144056 discloses a surface treating liquid that is a mixture of (a) a first or second silicone compound, (b) an acid, and (c) a solvent containing water dissolved therein. The first silicone compound has a hydrolysable functional group at its end. The second silicone compound has a hydrolysable functional group at one end and a fluorolalkyl group at the  
30 other end.

JP-A-8-12375 discloses a water-repellent article prepared by applying a coating liquid to a substrate. This coating liquid is prepared by mixing together (a) a first solution obtained by hydrolyzing in a solvent a fluoroalkyl-group-containing silane compound and another compound  
5 (polydimethylsiloxane and/or polydimethylsiloxane derivative) and (b) a second solution obtained by hydrolyzing in a solvent an alkoxysilane compound.

JP-A-2000-26758 discloses a coating composition containing as essential components (A) a hydroxyl-containing vinyl polymer, (B) an epoxy-terminated siloxane polymer, (C) a sulfonic acid compound, (D) a crosslinking  
10 agent component, and (E) a surfactant.

JP-A-6-262943 discloses an automotive windshield system having a two-layer-coated front windshield and a resin-coated windshield wiper.

JP-A-8-268234 discloses an automotive windshield wiper system with a pressure regulator for regulating the wiper pressure against a front  
15 windshield.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide an article that is superior in making waterdrops slip down the surface of the article and in  
20 wear resistance against the windshield wiper movement.

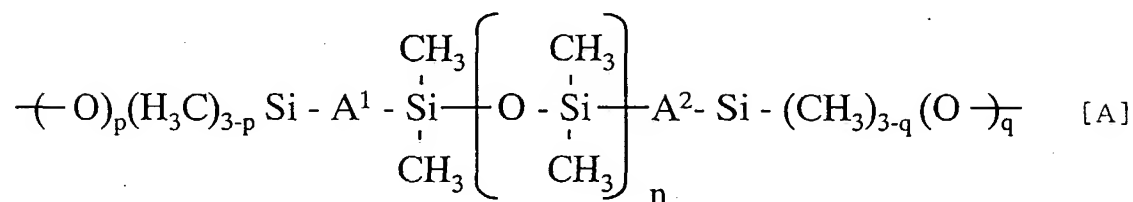
It is another object of the present invention to provide a process for producing the article.

According to the present invention, there is provided an article superior in making a waterdrop slip down a surface of the article. This  
25 article comprises a substrate and a functional film formed on a surface of the substrate. This functional (waterdrop slippage capable) film comprises:

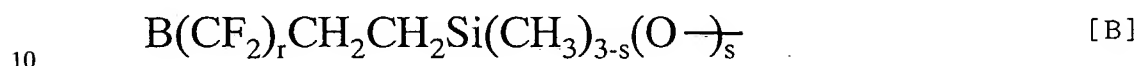
(a) a silica forming a matrix of the functional film;

(b) a dimethyl silicone represented by the general formula [A], the dimethyl silicone being in an amount of from 0.1wt% to 10wt%, based on a  
30 total weight of the silica; and

(c) a fluoroalkylsilane represented by the general formula [B],



where each of A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> is independently a bivalent hydrocarbon group, -(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-NH-COO- group, where i is an integer of from 0 to 9, or oxygen; n is an integer of 2,000 or less and represents an average degree of polymerization; each of p and q is independently an integer of from 0 to 3; a total of p and q is 3 or greater; and each of terminal oxygens is independently bonded to a unit that is different from the dimethyl silicone or to another unit that is identical with the dimethyl silicone,

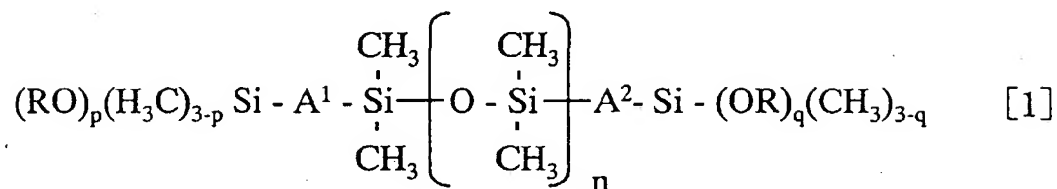


where B represents  $-\text{CF}_3$  group or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-t}(\text{O}\cdot)_t$  group, where t is an integer of from 1 to 3; r is an integer of from 0 to 12; s is an integer of from 1 to 3; and a terminal oxygen is bonded to a unit that is different from the fluoroalkylsilane or to another unit that is identical with the fluoroalkylsilane.

According to the present invention, there is provided a first process for producing the above article. The first process comprises the steps of:

(a) mixing a silica precursor sol with (i) an alkoxy-group-terminated dimethyl silicone that is represented by the general formula [1] and that is in an amount of from 0.1wt% to 10wt%, based on a total weight of a silica that is to be produced from the silica precursor sol and (ii) a fluoroalkylsilane represented by the general formula [2], such that the alkoxy-group-terminated dimethyl silicone and the fluoroalkylsilane are subjected to hydrolysis and polycondensation to form a polycondensation product and such that a coating liquid containing a mixture of the silica precursor sol and the polycondensation product is prepared; and

(b) applying the coating liquid to a substrate ,



where each of A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> is independently a bivalent hydrocarbon group, -(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-NH-COO- group, where i is an integer of from 0 to 9, or oxygen; R is a monovalent hydrocarbon group; n is an integer of 2,000 or less and represents an average degree of polymerization; each of p and q is independently an integer of from 0 to 3; and a total of p and q is 3 or greater,



where B represents -CF<sub>3</sub> group or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3-t</sub>Y<sub>t</sub> group, where Y represents a hydrolysable group and t is an integer of from 1 to 3; X represents a hydrolysable group; r is an integer of from 0 to 12; and s is an integer of from 1 to 3.

According to the present invention, there is provided a second process for producing the article. The second process comprises the steps of:

- (a) subjecting an alkoxysilane to hydrolysis and polycondensation, thereby preparing a silica precursor sol;
- (b) subjecting an alkoxy-group-terminated dimethyl silicone represented by the general formula [1] and a fluoroalkylsilane represented by the general formula [2] to hydrolysis and polycondensation, thereby preparing a polycondensation product;
- (c) mixing the silica precursor sol with the polycondensation product, thereby preparing a coating liquid; and
- (d) applying the coating liquid to a substrate.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure is a graph showing the contact angle changes of a waterdrop in the wiper wear test of Example 1-12 and Comparative 1-3.

## DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明者は、シリカマトリックス中に滑水成分のジメチルシリコーンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランとが含有された機能性被膜（すなわち高滑水性被膜）について鋭意  
5 検討し、無色透明で、滑水性と耐久性、特に耐泥水研磨性、ワイパー等による耐  
磨耗性に優れる機能性被膜）を開発した。

上記の物品（物品の表面から水滴を滑落させることに優れた物品；すなわち高滑水性物品）を車両用ウインドシールドとして使用する場合には、その高滑水性被膜をワイパーによってぬぐい、それによって水滴を除去することは言うまでも  
10 ない。

上記の物品（高滑水性物品）は上記の第1又は第2方法によって製造され得る。第1又は第2方法におけるシリカの全量とは、シリカ前駆体ゾル（以下「シリカゾル」）から得られるシリカ量を示し、シリカゾルの出発原料であるアルコキシシラン量から一義的に導きだされるものである。

15 機能性被膜の一般式[A]で表されるジメチルシリコーンは、第1又は第2方法で  
使用されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーン（一般式[1]で表される）に  
由来するものである。さらに、機能性被膜の一般式[B]で表されるフルオロアル  
キルシランは、第1又は第2方法で使用されるフルオロアルキルシラン（一般式  
[2]で表される）に由来するものである。

20 一般式[A]又は[1]において、前記平均重合度  $n$  は特に  $5 \sim 1000$  であることが  
好ましい。

一般式[1]のアルコキシ基末端ジメチルシリコーンは、末端にアルコキシ基を有するので、前記機能性被膜を形成する際に該アルコキシ基で加水分解及び重縮合反応が生じ、マトリックスとしてのシリカと化学的に結合し得る。

25 一般式[2]のフルオロアルキルシランは、末端に加水分解性基を有するので、前記機能性被膜が形成する際に該加水分解性基で加水分解及び重縮合反応が生じ、マトリックスとしてのシリカと化学的に結合し得る。

第1方法では、本発明の機能性被膜はシリカマトリックスとなるシリカゾルに滑水成分となるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、耐久性を付与する成分となるフルオロアルキルシランとが混合された塗布液から製造されるものである。該アルコキシ基末端ジメチルシリコーン及び該フルオロアルキルシランは、被膜が塗布液から形成される際にアルコキシ基末端ジメチルシリコーンのアルコキシ基部およびフルオロアルキルシランの加水分解性基部で加水分解及び重縮合反応が生じ、シリカマトリックスと化学的に結合するようになる。

機能性被膜を構成する成分であるマトリックスとしてのシリカは、アルコキシシランの加水分解及び重縮合反応を進めることにより形成されるシリカゾルから得られる。該シリカゾルの調製は、例えば、アルコキシシラン（例えば、テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕）と溶媒を所定量混合、攪拌（例えば、約30分程度）し溶液Aを得る。尚、溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、又は、それらの混合溶媒が望ましいが、アルコール類に限らず、エーテル類やケトン類等も用いることができる。一方、酸性水溶液と前記溶媒を混合、攪拌して溶液Bを得る。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、室温で攪拌してアルコキシシランの加水分解及び重縮合反応を進めシリカゾルを得る。攪拌時間は、10分から数日が好ましく、特に30分から1日が好ましいが、室温以外で攪拌する場合はこれに限定されるわけではない。以上のようにアルコキシシランの加水分解は、前記アルコキシシランを出発原料として、少量の水と塩酸、硝酸、酢酸などの酸触媒を添加し行うことができ、その加水分解物を室温又は加熱しながら攪拌することにより重縮合させ、シリカゾルを得ることができる。尚、シリカゾルの調製法としては、上記の方法に限定されるものではないが、上記のようなアルコキシシランを溶媒で希釈したものと、溶媒で希釈した酸性水溶液を徐々に混合する方法は、急激な反応を避けることができ、より均質な反応が得られるので、好ましい。

尚、アルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチル

トリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、又はジアルコキシシラン類等を用いることができる。尚、上記アルコキシシランの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等が好ましい。

前記シリカゾルに混合される一般式〔1〕で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンが有するアルコキシ基の数（ $p+q$ ）は、3以上であることが重要である。加水分解性基のアルコキシ基の数が3個未満であるとアルコキシシランを加水分解及び重縮合させることによって得られるシリカマトリックス成分となるシリカゾルへの溶解度が減少し成膜性が低下することや、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンと被膜のマトリックス成分であるシリカとの結合が不十分になり、機能性被膜の耐久性が著しく低下するので、前記アルコキシ基の数（ $p+q$ ）の合計は3以上でなければならない。

第1又は第2方法において、一般式〔1〕で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンはシリカゾルから生成されるシリカの量に対して0.1重量%～10重量%の割合で混合されてなることが重要である。これによって、機能性被膜のジメチルシリコーン含量は、シリカの全量を基準（100重量%）として、0.1重量%～10重量%になる。0.1重量%未満では、被膜は十分な滑水性を示さず、10重量%を超えると、シリカゾルとの相溶性が低下し成膜性が著しく低下する。さらに、一般式〔1〕で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーン又は一般式[A]で表されるジメチルシリコーンの平均重合度 $n$ は、2000を超えると、シリカゾルへの溶解度が著しく低下して分離困難な不溶物が残留し、成膜性が著しく低下するので、2000以下でなければならず、特に、5～1000であることが好ましい。5未満であるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの揮発性が高くなり、機能性被膜中に導入しにくくなる。一方、1000を超えるとシリカゾルとの相溶性が低下するので、平均重合度 $n$ は1000以下であることがより好ましい。

第1又は第2方法において、一般式〔2〕で表されるフルオロアルキルシランがシリカゾルから生成されるシリカの全量に対して3重量%～20重量%の割合で混合されてなることが好ましい。これによって、本発明の機能性被膜において、一般式[B]で表されるフルオロアルキルシランが、シリカの全重量を基準（10  
5 0wt%）にして、3重量%～20重量%になる。3重量%未満では、被膜の耐久性が著しく低下し、20重量%を超えるとマトリックスとなるシリカゾルとの相溶性が低下し、成膜性が著しく低下する。

塗布液中のシリカに換算したシリカ前駆体の濃度は0.05～0.3重量%であつてもよい。

10 本発明の機能性被膜において、一般式[B]で表されるフルオロアルキルシランは、一般式[A]で表されるジメチルシリコーン1モルに対して20～200モル存在するのが好ましい。さらに、第1又は第2方法において、一般式〔2〕で表されるフルオロアルキルシランは、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン1モルに対して20～200モルの割合で存在させるのが好ましい。20モル未満では  
15 アルコキシ基末端ジメチルシリコーンに対するフルオロアルキルシランの含有量が少なく耐久性の優れた被膜を得ることができないこともあり、ワイパー摺動時のジャダーの発生は防止できるものの、ワイパー払拭による膜剥離が生じることもある。また200モルを超えるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンに対するフルオロアルキルシランの含有量が多くなり、水滴滑落性（滑水性）が悪化する  
20 こともあり、ワイパー摺動時にジャダーが発生するという不具合が生じることもある。

前記一般式〔2〕で表されるフルオロアルキルシランとしては、例えば $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3$   
25  $(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3$   
 $(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3$



$(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCl_3$ 、  
5  $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、  
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$ 、  
10  $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 等の片末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランや、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2$ 、  
 $(CF_2)_{12}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_2CH_3SiCH_2CH_2$ 、  
15  $(CF_2)_{12}CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3O(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_{12}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3O(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3O(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3O(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_2CH_3SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3O(CH_3)_2SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$ 、 $Cl_3SiCH_2C$

$H_2(CF_2)_{12}CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{12}$   
 $CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_{12}CH_2$   
 $CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2Si$   
 $Cl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $Cl$   
5  $I(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $Cl$   
 $_3SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH$   
 $_2(CF_2)_8CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C$   
 $F_2)_8CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2$   
 $CH_2SiCl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2SiCH_3$   
10  $Cl_2$ 、 $Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2Si(CH_3)_2$   
 $Cl$ 、 $Cl_3SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiC$   
 $H_2CH_2CF_2CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2C$   
 $F_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 等の両末端に加水分解性基を有するフルオ  
ロアルキルシランを用いることができる。又、前記一般式〔2〕のXやYで表さ  
15 れる加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロ  
ポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、又は、クロロ基やイソシアネート基  
等を用いることができる。

第1又は第2方法において、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンのアル  
 コキシ基部および前記フルオロアルキルシランの加水分解性基部において加水分  
 20 解及び重縮合反応が生じるので、機能性被膜が形成する際に、前記ジメチルシリ  
 コーン（一般式〔A〕で表される）および前記フルオロアルキルシラン（一般式〔B〕  
 で表される）は、マトリックスとしてのシリカと化学的に結合するようになり、  
 耐久性の優れる被膜が得られる。この際、シリカマトリックスと化学的な結合を  
 生じていないアルコキシ基部および加水分解性基部が他のアルコキシ基末端ジメ  
 25 チルシリコーンのアルコキシ基部やフルオロアルキルシランの加水分解性基部と  
 反応して結合が生じていても差し支えない。また、前記ジメチルシリコーンおよ  
 び前記フルオロアルキルシランが、他のジメチルシリコーンおよび他のフルオロ  
 アルキルシランを介してシリカマトリックスと結合していても良い。

なお、ジャダーの発生を防止する機能性被膜とは、水のしずくや雨滴等で被膜上に水が散水された状態でワイパーブレードを摺動させた際に、ワイパーによる払拭時にワイパーブレードのビブリの発生がなく運転には支障がないレベルにあるものをいう。前記ワイパーブレードに取り付けるワイパーラバーとしては、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、ポリイソイミド、グラファイト等がコートされている天然ゴム系のものを用いることができる。

さらに、本発明の機能性被膜の膜厚は、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることが好ましい。 $10\text{ nm}$ 未満では、基材が汎用的に使用されているソーダ石灰ケイ酸塩ガラスの場合、基材中に存在するアルカリ等の拡散成分の影響を受けて耐久性が低下するので好ましくない。一方、 $100\text{ nm}$ を超える膜厚を得るためには、塗布液中のシリカの濃度を多くしなければならない。塗布液中のシリカの濃度を多くすると、シリカとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンやフルオロアルキルシランとの相溶性が低下し、透明性の優れた均質な被膜を得ることが困難となり好ましくない。特に、優れた透明性が要求される自動車用窓ガラスへの実用の際しでは重要な点である。本発明では、機能性被膜の膜厚を、塗布液中のシリカ濃度を $0.05\text{ 重量}\% \sim 0.3\text{ 重量}\%$ と調整することによって $10\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ の膜厚とすることもできる。

第1方法において、機能性被膜用塗布液は、シリカマトリックスとなる前記シリカゾルに、前記一般式〔1〕で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記一般式〔2〕で表されるフルオロアルキルシランとを混合する。続いて、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記フルオロアルキルシランを加水分解させ、さらに重縮合反応によって前記シリカゾルと結合させることにより得ることができる。このとき、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを先に混合させておくと、両成分を塗布液中に均質に混合させることができ好ましい。

第2方法は、一般式〔1〕で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと一般式〔2〕で表されるフルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液を調製する工程と、前記溶液にアルコキシシランを加水

分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液とを混合して塗布液を得る工程とを有する。これによって、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを予め加水分解、重縮合することにより得られる重縮合組成物において、両者間の化学的な結合が強固となり、滑水性の優れたジメチルシリコーンと撥水性、耐久性の優れたフルオロアルキルシランとの両方の特徴を兼ね備えることが可能となる。加えて前記重縮合組成物はシリカからなるマトリックス成分のシリカとの結合も強固となるため基材への固定量も増加し、優れた撥水、滑水性能を発現することができる。

第1又は第2方法で用いる溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系溶媒やそれらの混合物を用いることが好ましい。

第1又は第2方法において、得られた塗布液を基材表面に塗布する。塗布方法としては、手塗り、ノズルフローコート法、ディッピング法、スプレー法、リバースコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法、スピンコート法、それらの併用等各種被膜の形成方法が適宜採用し得る。又、簡易なタイプのスプレー式撥水处理剤などとしても使用することができる。

次に、熱処理を行い、シリカゾルと、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンおよびフルオロアルキルシランとの重縮合反応を進行させて、ジメチルシリコーンおよびフルオロアルキルシランとシリカマトリックスとを結合をさせると同時に、基材表面に機能性被膜を固着させる。熱処理温度としては、80℃～600℃が好ましい。熱処理温度が80℃未満では、前記重縮合反応が不十分となるだけでなく、機能性被膜も基材に十分に固着しないので、結果として耐久性が低下し好ましくない。一方、600℃を超えるとジメチルシリコーンやフルオロアルキルシランが熱分解して滑水性が著しく低下するので好ましくない。

基材としては、ガラス、プラスチック等特に限定されるものではないが、例え

ば、ガラス基材の場合には、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等に通常使用されているフロートガラスあるいはロールアウト法で製造されたソーダ石灰ケイ酸塩ガラス等無機質の透明性がある板ガラスが好ましく、無色又は着色、ならびにその種類あるいは色調、他の機能性膜との組み合わせ、ガラスの形状等に特に限定されるものではなく、平板ガラスさらに曲げ板ガラスとしてはもちろん風冷強化ガラス、化学強化ガラス等の各種強化ガラスや網入りガラス、又さらには、ホウケイ酸塩ガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス、TFT用ガラス、PDP用ガラス、光学フィルター用基材ガラスなどの各種ガラスを用いることができる。

10      ガラスは単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合わせガラスとしても使用できる。又、被膜の形成は基材の片面であっても両面であってもかまわないし、基材表面の全体であっても、一部分であってもかまわない。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

15      以下の実施例1-1～1-13及び3-1～3-5に示されるように、本発明の機能性被膜は、高い滑水性と耐久性、特に耐泥水研磨性、ワイパー等による耐磨耗性を兼ね備えているので、車両用の窓ガラス等に用いた場合には、雨天時に前方、側方、後方の視界確保が容易となり運転の安全性が向上する。さらには、この効果が長期間にわたり維持できる等の著効を奏する。さらに、以下の実施例  
20      2-1～2-13に示されるように、本発明の高耐久な機能性被膜は、高い撥水性と滑水性、およびワイパー等による耐磨耗性に優れており、加えてワイパー摺動時のジャダーの発生を防止するので、車両用のウィンドシールドガラスに用いた場合には、雨天時に前方の視界確保が容易となりさらにワイパーのジャダーも  
25      気にならず運転の安全性が向上する。さらには、この効果が長期間にわたり維持できる等の著効を奏する。

以下の実施例1-1～1-13及び実施例2-1～2-13は第1方法に対応するものである。これに対して、以下の実施例3-1～3-5は第2方法に対応するものである。

## 実施例 1 - 1

### (1) シリカゾルの調製

シリカゾルは、テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ :TEOS〕の加水分解及び重縮合反応を進めることにより調製した。

- 5     まず、TEOS ; 312.5 g とエキネン F1 (90 重量%のエタノールと10 重量%のイソプロピルアルコールからなる低級アルコールの混合物) ; 450.0 g を混合し、約30 分間攪拌し溶液Aを得た。又、60 重量%硝酸水溶液 ; 7.5 g、 $\text{H}_2\text{O}$  ; 210.0 g 及びエキネン F1 ; 20.0 g を混合し、約30 分間攪拌し溶液Bを得た。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、約15 時間室温  
10   で攪拌することによってシリカゾルXを得た。

### (2) 塗布液の調製

塗布液は、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランを混合して得られた混合物に上記シリカゾルXを添加、混合することによって得た。サンプルの作製条件を表1に示す。

15

表1

	アルキシ末端ジメチルシリコン		フルオロアルキルシラン	シリカ 濃度 (重量%)	シリコン 濃度 (重量%)	フルオロアル キル濃度 (重量%)	熱処理 温度 (℃)
	平均重合度	アルキシ基の数					
実施例 1-1	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 1-2	300	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 1-3	500	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 1-4	50	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 1-5	150	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
実施例 1-6	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	0.5	10	280
実施例 1-7	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	11	280
実施例 1-8	250	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	9	280
実施例 1-9	300	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	10	280
実施例 1-10	300	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	11	280
実施例 1-11	300	6	C10 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	9	280
実施例 1-12	300	6	C10 フルオロアルキルシラン	0.1	1.5	10	280
実施例 1-13	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	150
比較例 1-1	200	6	なし	0.1	1.0	0	280
比較例 1-2	150	6	C8 フルオロアルキルシラン	0	—	—	100
比較例 1-3	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	50.0	3	280
比較例 1-4	2500	4	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	280
比較例 1-5	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	20.0	10	280
比較例 1-6	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	30	280
比較例 1-7	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	1.0	1.0	10	280
比較例 1-8	200	6	C8 フルオロアルキルシラン	0.1	1.0	10	なし

先ず、酢酸エチルで1重量%に希釈したヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕、以降「C8フルオロ

アルキルシラン」と省略する〕溶液；0.72 g、酢酸エチルで0.1重量%に希釈した平均重合度  $n$  が200のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン〔 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{200}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 〕液；0.70 g、メチルエチルケトン；7.00 gとイソプロピルアルコール；7.00 gを混合し、約5分間攪拌した。次いで、上記シリカゾルX；0.78 gを添加し、約15時間室温で攪拌した。次いで、メチルエチルケトン；26.8 gとイソプロピルアルコール；26.8 gを添加し、30分間攪拌した。以上の方法により、シリカ濃度が0.1重量%、シリカゾルのシリカ換算量に対するアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの重量比（以降、「シリコーン濃度」と記載する）が1重量%、シリカゾルのシリカ換算量に対するフルオロアルキルシランの重量比（以降、「フルオロアルキルシラン濃度」と記載する）が10重量%の塗布液を得た。

### （3）ガラス基板の洗浄

1200 mm×800 mm×2 mm厚サイズのプロートガラスの表面を研磨液を用いて研磨し、ガラス洗浄機にて水洗及び乾燥した。なお、研磨液には、ガラス用研磨剤ミレークA(T)（三井金属鉱業製）を水道水に分散させた懸濁液（1重量%）を用いた。

### （4）機能性被膜の形成

上記（2）で調製した塗布液をスピンコート法により上記（3）で準備したガラス基板上に塗布した。まず、スピンコーター上に上記ガラス基板を設置し、回転速度が80 rpmの速度で回転させながら約200 mlの塗布液を滴下し、30秒間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良好な成膜性の透明ゲル膜を得た。次いで、280℃で10分間熱処理を行い、室温まで冷却させて膜厚が20 nmの機能性被膜付きガラスサンプル（高滑水性物品）を得た。

本発明における滑水性とは、実施例の評価方法で述べるような方法で評価されるもので、サンプル表面上に50  $\mu$  lの純水を滴下した後、該サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を測定することで評価するもの



である。尚、該傾斜角度を転落角（°）とし、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中（約25℃）で測定した。

得られた機能性被膜を以下の評価方法によって評価した。その結果を表2に示す。

5       〔機能性被膜の評価方法〕

（1）接触角

機能性被膜を有するサンプル表面に、純水約2μlを置いたときの水滴とサンプル表面とのなす角を接触角計で測定した。尚、接触角計には協和界面科学製CA-X型を用い、大気中（約25℃）で測定した。

10      （2）転落角

サンプルを水平に保持した状態で、サンプル表面上に50μlの純水を滴下した後、サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を転落角（°）とした。尚、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中（約25℃）で測定した。

15      （3）セリア研磨試験

ガラス用研磨剤ミレークA(T)（三井金属鉱業製）を水道水に分散させた懸濁液（10重量%）を染み込ませた綿布で、サンプル表面を約1.5kg/cm<sup>2</sup>の強さで研磨した。研磨領域の70%が親水化するまでの研磨回数（往復）を評価した。

20      （4）膜厚

機能性被膜の膜厚は、サーフコーダー（小坂研究所製、ET4000A）で測定した。

（5）ワイパー磨耗試験

機能性被膜を形成した基材に、水道水を750ml/分の散水量で45秒の  
25 散水と15秒の停止の繰り返し条件で散水しながら、押し圧16g/cmで接触させた天然ゴム系撥水用ラバーを実車のワイパー駆動システムを用いて作動させた。ここで、ワイパーラバーが1往復したときを払拭回数1回とし、払拭速度48回/分でワイパーラバーを作動させた。なお、被膜側から見て左側ワイパーラ

バーを運転席側のワイパー、右側ワイパーラバーを助手席側のワイパーとする。

【表 2】

	膜外観	初期性能		膜厚 (nm)	セリア研磨試験 (往復)
		接触角 (°)	転落角 (°)		
実施例 1-1	均一透明	114	10	20	140
実施例 1-2	均一透明	112	12	20	180
実施例 1-3	均一透明	113	12	20	200
実施例 1-4	均一透明	113	11	20	140
実施例 1-5	均一透明	114	10	20	160
実施例 1-6	均一透明	113	12	20	150
実施例 1-7	均一透明	113	12	30	170
実施例 1-8	均一透明	113	8	30	120
実施例 1-9	均一透明	113	10	30	120
実施例 1-10	均一透明	113	12	30	150
実施例 1-11	均一透明	111	12	30	130
実施例 1-12	均一透明	111	12	30	150
実施例 1-13	均一透明	112	10	20	50
比較例 1-1	均一透明	105	7	20	10
比較例 1-2	均一透明	113	19	<10	<5
比較例 1-3	均一透明	106	10	30	35
比較例 1-4	白濁	評価せず		20	評価せず
比較例 1-5	白濁	評価せず		30	評価せず
比較例 1-6	白濁	評価せず		30	評価せず
比較例 1-7	白濁	評価せず		130	評価せず
比較例 1-8	均一透明	112	11	30	10

実施例 1-2

平均重合度  $n$  が 300 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{300}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OCH_2H_5)_3]$  を用いた以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

#### 実施例 1—3

5 平均重合度  $n$  が 500 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{500}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]$  を用いた以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

#### 実施例 1—4

10 平均重合度  $n$  が 50 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{50}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]$  を用いた以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

#### 実施例 1—5

15 平均重合度  $n$  が 150 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{150}Si(OCH_3)_3]$  を用いた以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

#### 実施例 1—6

シリコーン濃度を 0.5 重量%とした以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

#### 実施例 1—7

20 フルオロアルキルシラン濃度を 11 重量%とした以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

#### 実施例 1—8

平均重合度  $n$  が 250 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{250}Si(OCH_3)_3]$  を用い、フルオロアルキルシラン濃度を 9 重量%とした以外はすべて実施例 1—1 と同じとした。

25 実施例 1—9

シリコーン濃度を 1.5 重量%とした以外はすべて実施例 1—2 と同じとした。

#### 実施例 1—10

シリコーン濃度を 1.5 重量%、フルオロアルキルシラン濃度を 11 重量%と

した以外はすべて実施例 1 - 2 と同じとした。

#### 実施例 1 - 1 1

フルオロアルキルシランにヘンイコサフルオロドデシルトリメトキシシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、以降「C10フルオロアルキルシラン」と省略する〕を使用し、シリコン濃度を 1.5 重量%、フルオロアルキルシラン濃度を 9 重量%とした以外はすべて実施例 1 - 2 と同じとした。

#### 実施例 1 - 1 2

フルオロアルキルシラン濃度を 10 重量%とした以外はすべて実施例 1 - 1 1 と同じとした。ワイパー磨耗試験の結果を図及び表 3 に示す。運転席側及び助手席側の両方のワイパーが払拭する領域（重なり部）の接触角は、33 万回払拭後においても  $92^\circ$  と高い接触角を維持し、さらに、助手席側ワイパーの上側反転部の劣化も小さく、良好な耐久性を示した。

【表 3】

磨耗回数	助手席側ワイパーの上側反転部の様子	
	実施例 1-12	比較例 1-3
0 回	変化なし	変化なし
5 万回	変化なし	筋状に親水化
7 万回	変化なし	—
14 万回	変化なし	筋状に親水化
28 万回	変化なし	—
33 万回	一部が筋状に親水化	帯状（3 cm 幅）に親水化

15

#### 実施例 1 - 1 3

150℃で10分間熱処理した以外は全て実施例 1 - 1 と同じとした。

#### 比較例 1-1

フルオロアルキルシラン濃度を 0 重量%とした以外は全て実施例 1-1 と同じとした。すなわち、本比較例ではフルオロアルキルシランを含有しない被膜を作製した。

#### 比較例 1-2

酢酸エチルで 1 重量%に希釈した C8 フルオロアルキルシラン溶液； 0.72 g と酢酸エチルで 0.1 重量%に希釈した平均重合度  $n$  が 150 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{150}Si(OCH_3)_3]$  溶液； 0.70 g を混合攪拌して得た溶液； 4.0 ml をガラス基板上に滴下し、綿布（商品名；ベンコット）でガラス全面に十分引き伸ばした後、5 分程度風乾した。その後、マッフル炉で 100℃、10 分間の熱処理を行い、白濁して残った余剰な滑水剤をイソプロピルアルコールで拭き上げて透明なサンプルを得た。すなわち、本比較例では、シリカマトリックスのない被膜を作製した。

#### 比較例 1-3

シリコーン濃度を 50.0 重量%、フルオロアルキルシラン濃度を 3 重量%とした以外はすべて実施例 1-1 と同じとした。ワイパー磨耗試験の結果を図及び表 3 に示す。運転席側及び助手席側の両方のワイパーが払拭する領域（重なり部）の接触角は、33 万回払拭後で 60° と低く、さらに、助手席側ワイパーの上側反転部も広い範囲で劣化し、耐久性は悪かった。

#### 比較例 1-4

平均重合度  $n$  が 2500 のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン  $[(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{2500}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2]$  を用いた以外はすべて実施例 1-1 と同じとした。

#### 比較例 1-5

シリコーン濃度を 20 重量%とした以外はすべて実施例 1-1 と同じとした。

#### 比較例 1-6

フルオロアルキルシラン濃度を30重量%とした以外はすべて実施例1-1と同じとした。

#### 比較例1-7

塗布液中のシリカ濃度を1.0重量%とした以外はすべて実施例1-1と同じとした。

#### 比較例1-8

得られた被膜の熱処理を省略した以外は全て実施例1-1と同じとした。

#### 実施例2-1

##### (1) シリカゾルの調製

10 実施例1-1の方法と同一の方法でシリカゾルを得た。

##### (2) 塗布液の調製

塗布液は、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランを混合して得られた混合物に上記シリカゾルを添加、混合することによって得た。

15 サンプルの作製条件を表4に示す。

表4

	シリコンの 平均重合度	フルオロアルキルシリラン	シリカ 濃度 (重量%)	シリコン 濃度 (重量%)	F A S モル比
実施例 2-1	250	C8FAS	0.1	2.5	81
実施例 2-2	250	C8FAS	0.1	2.0	111
実施例 2-3	250	C8FAS	0.1	1.7	136
実施例 2-4	250	C8FAS	0.1	1.4	173
実施例 2-5	250	C8FAS	0.1	3.5	81
実施例 2-6	250	C8FAS	0.1	2.5	97
実施例 2-7	250	C8FAS	0.1	3.0	81
実施例 2-8	250	C8FAS	0.1	4.0	60
実施例 2-9	250	C8FAS	0.1	5.0	48
実施例 2-10	250	C8FAS	0.1	6.0	40
実施例 2-11	150	C8FAS	0.1	2.5	49
実施例 2-12	200	C8FAS	0.1	2.5	65
実施例 2-13	300	C8FAS	0.1	2.5	97
比較例 2-1	250	C8FAS	0.1	5.0	2.6
比較例 2-2	200	C8FAS	0.1	0.5	550
比較例 2-3	—	C8FAS	0.1	0	—
比較例 2-4	250	C8FAS	0	—	81

5 先ず、酢酸エチルで1重量%に希釈したヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、以降「C8FAS」と省略する〕溶液；0.43g、酢酸エチルで0.2重量%に希釈した平均重合度が250のアルコキシ基末端ジメチルシリコン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{250}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕溶液；0.88g、メチルエチルケトン；7.00gとイソプロピルアルコール；7.00gを混合し、約5分間攪拌した。次いで、上記シリカゾル；0.78gを

添加し、約15時間室温で攪拌した。次いで、メチルエチルケトン；27.06 gとイソプロピルアルコール；27.06 gを添加し、30分間攪拌した。以上  
の方法により、シリカ濃度が0.1重量%、シリカゾルのシリカ換算量に対する  
アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの重量比（以降、「シリコーン濃度」と記  
5 載する）が2.5重量%、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンに対するFAS  
のモル比（（フルオロアルキルシランのモル数）／（アルコキシ基末端ジメチル  
シリコーンのモル数）以降、「FASモル比」と記載する）が81の塗布液を得  
た。

### （3）ガラス基板の洗浄

10 実車のウィンドシールドサイズ（約1500mm×1000mm）のフロート  
ガラス表面を研磨液で研磨し、その後水洗及び乾燥を行った。なお、研磨液は実  
施例1-1と同一のものを使用した。

### （4）高耐久な機能性被膜の形成

上記（2）で調製した塗布液をスピコート法により上記（3）で準備したガ  
15 ラス基板上に塗布した。まず、スピコーター上にガラス基板を設置し、回転速  
度が80rpmの速度で回転させながら約300mlの塗布液を滴下し、30秒  
間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良質な透明ゲル膜を得た。次いで、3  
70℃で7分間熱処理を行い、室温まで冷却させて無色透明で高耐久な滑水性被  
膜付きガラスサンプルを得た。

20 得られた機能性被膜を以下の評価方法によって評価した。その結果を表5、6  
に示す。

#### （1）接触角

実施例1-1の方法と同一の方法で接触角を測定した。

#### （2）転落角

25 実施例1-1の方法と同一の方法で転落角を測定した。

#### （3）ワイパー摺動試験

高耐久な機能性被膜を形成した基材に、水道水を被膜面に対して700ml／  
分の散水量で45秒の散水と15秒の停止の繰り返し条件で散水しながら、押し



圧 16 g / cm で接触させた天然ゴム系ラバーを取り付けたワイパーブレードを実車のワイパー駆動システムを用いて作動させた。このとき前記基材の傾斜角度は約 30° であった。ワイパーラバーとしてはマツダ製の撥水用ワイパーラバー（型式、1UT7-67-33H）を用いた。このときワイパーブレードが1往復したときを払拭回数1回とし、払拭速度48回／分でワイパーブレードを作動させた。

運転席側の被膜について、摺動前とワイパーを27万回摺動させた後の接触角及びジャダー評価を行った。ジャダー評価は、ワイパーブレードの下端部やブレード全体の振れ（ビビリ）の発生状態を目視で観察し、ビビリの発生がなく運転に支障がないレベルを「良」、大きなビビリが発生し運転に支障があるレベルを「不良」と判定した。

表5

	膜外觀	初期性能	
		接觸角 (°)	転落角 (°)
実施例 2-1	無色透明	1 0 8	8
実施例 2-2	無色透明	1 1 0	9
実施例 2-3	無色透明	1 1 1	8
実施例 2-4	無色透明	1 1 0	8
実施例 2-5	無色透明	1 0 9	1 4
実施例 2-6	無色透明	1 0 8	1 2
実施例 2-7	無色透明	1 0 8	1 3
実施例 2-8	無色透明	1 0 8	1 4
実施例 2-9	無色透明	1 0 9	1 2
実施例 2-10	無色透明	1 0 9	1 3
実施例 2-11	無色透明	1 0 8	1 0
実施例 2-12	無色透明	1 0 9	1 0
実施例 2-13	無色透明	1 0 8	1 1
比較例 2-1	無色透明	1 0 5	8
比較例 2-2	無色透明	1 1 1	2 0
比較例 2-3	斑点状	1 1 3	2 7
比較例 2-4	無色透明	7 8	2 0

表 6

	初期		27万回摺動後	
	ジャダー評価	接触角	ジャダー評価	接触角
実施例 2-1	良	108	良	81
実施例 2-2	良	110	良	81
実施例 2-3	良	111	良	81
実施例 2-4	良	110	良	90
実施例 2-5	良	109	良	87
実施例 2-6	良	108	良	90
実施例 2-7	良	108	良	85
実施例 2-8	良	108	良	87
実施例 2-9	良	109	良	88
実施例 2-10	良	109	良	92
実施例 2-11	良	108	良	87
実施例 2-12	良	109	良	86
実施例 2-13	良	108	良	88
比較例 2-1	良	105	良	55
比較例 2-2	不良	111	不良	87
比較例 2-3	不良	113	不良	100
比較例 2-4	評価せず			

## 実施例 2-2

C8FAS溶液を0.47g、アルコキシ基末端ジメチルシリコン溶液を0.70g用いた以外はすべて実施例2-1と同じとした。

## 実施例 2-3

C8FAS溶液を0.49g、アルコキシ基末端ジメチルシリコン溶液を0.60g用いた以外はすべて実施例2-1と同じとした。

#### 実施例 2-4

C8FAS 溶液を 0.51 g、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を 0.49 g 用いた以外はすべて実施例 2-1 と同じとした。

#### 実施例 2-5

5 C8FAS 溶液を 0.60 g、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を 1.22 g 用いた以外はすべて実施例 2-1 と同じとした。

#### 実施例 2-6

C8FAS 溶液を 0.51 g 用いた以外はすべて実施例 2-1 と同じとした。

#### 実施例 2-7

10 アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を 1.05 g 用いた以外はすべて実施例 2-6 と同じとした。

#### 実施例 2-8

アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を 1.41 g 用いた以外はすべて実施例 2-6 と同じとした。

15 実施例 2-9

アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を 1.76 g 用いた以外はすべて実施例 2-6 と同じとした。

#### 実施例 2-10

20 アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を 2.10 g 用いた以外はすべて実施例 2-6 と同じとした。

#### 実施例 2-11

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を 150  $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2\{Si(CH_3)_2O\}_{150}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3]$  にした以外は実施例 2-1 と同様にした。

25 実施例 2-12

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を 200  $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2\{Si(CH_3)_2O\}_{200}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3]$  にした以外は全て実施例 2-1 と同様にした。

### 実施例 2-13

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を 300  $\{(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{300}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}$   
 $\text{H}_3)_3\}$  にした以外は全て実施例 2-1 と同様にした。

5

### 比較例 2-1

C8FAS 溶液を 0.27 g、4 重量%に希釈したアルコキシ基末端ジメチルシリコーン（平均重合度 250）溶液を 0.88 g 添加した以外は全て実施例 2-1 と同じとした。

### 比較例 2-2

10 アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を 200 とし、溶液の添加量を 0.18 g にした以外はすべて実施例 2-1 と同じとした。

### 比較例 2-3

シリコーン濃度を 0 重量%とした以外は全て実施例 2-1 と同じとした。すなわち、本比較例ではシリカからなるマトリックス中にアルコキシ基末端ジメチルシリコーンを含有せずフルオロアルキルシランのみを含有する被膜を作製した。  
15 結果、被膜全面に斑点状跡が発生した。

### 比較例 2-4

シリカ濃度を 0 重量%とした以外は実施例 2-1 と同じとした。すなわち本比較例ではマトリックス成分としてのシリカを含有しない被膜を作製した。

20

### 実施例 3-1

#### (1) シリカゾルの調製

実施例 1-1 の方法と同一の方法でシリカゾルを得た。

#### (2) 塗布液の調製

塗布液は、予めアルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合した溶液と前記シリカゾルとを混合することによって得た。  
25

まず、酢酸エチルで 1 重量%に希釈したヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、以降「C8FASM

」と省略する〕溶液；3.60g、酢酸エチルで0.1重量％に希釈した平均重合度が200のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{200}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕溶液；3.50g、0.1mol/l硝酸水溶液；0.03g、メチルエチルケトン；17.50gとイソプロピルアルコール；17.50gを混合し、約4時間攪拌した。次いで、脱水剤（モルキュラーシーブ：4A）；6.00gを添加して約14時間室温静置し溶液Yを得た。その後、溶液Y；33.73g、上記シリカゾル；3.12g、メチルエチルケトン；14.00g、イソプロピルアルコール；14.00gを添加し、約10時間室温で攪拌した。次いでメチルエチルケトン；107.20gとイソプロピルアルコール；107.20gを添加し30分間攪拌した。以上の方法により、シリカ濃度が0.1重量％、シリカに対するアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの濃度（以降、「シリコーン濃度」と省略する）が1重量％、シリカに対するフルオロアルキルシランの濃度（以降、「FAS濃度」と省略する）が10重量％の塗布液を得た。

表7

	シリコーン の重合度	フルオロアルキルシラン	シリカ濃度 (重量％)	シリコーン濃度 (重量％)	FAS濃度 (重量％)	熱処理温度 (℃)
実施例3-1	200	C8FASM	0.1	1	10	280
実施例3-2	200	C8FASC	0.1	1	10	280
実施例3-3	300	C10FASM	0.1	1.5	10	280
実施例3-4	300	C10FASC	0.1	1.5	10	280
実施例3-5	200	C8FASM	0.1	1	10	150
比較例3-1	50	C8FASM	0.1	1	10	280
比較例3-2	200	C8FASM	0.5	1	10	280
比較例3-3	200	C8FASM	0.1	1	10	熱処理せず
比較例3-4	—	C8FASM	0.1	0	10	280
比較例3-5	200	C8FASM	0	—	10	280

### (3) ガラス基板の洗浄

300mm×300mm×2mm t サイズのフロートガラスの表面を研磨液を用いて研磨し、ガラス洗浄機にて水洗および乾燥した。なお、ここで用いた研磨液は、実施例1-1の研磨液と同一のものを使用した。

#### (4) 機能性被膜の被覆

- 5 上記(2)で調製した塗布液をスピンコート法により上記(3)で準備したガラス基板上に塗布した。先ず、スピンコーター上にガラス基板を設置し、回転速度が80rpmの速度で回転させながら約30mlの塗布液を滴下し、30秒間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良質な透明ゲル膜を得た。次いで、280℃で10分間熱処理を行い、室温まで冷却させて膜厚が20nmの無色透明で
- 10 高耐久な機能性被膜付きガラスを得た。

得られた被膜を以下の評価方法によって評価した。その結果を表8に示す。

##### (1) 接触角

実施例1-1の方法と同一の方法で接触角を測定した。

##### (2) 転落角

- 15 実施例1-1の方法と同一の方法で転落角を測定した。

##### (3) 膜厚

- 機能性被膜の膜厚を、エリプソメーター（溝尻光学工業所製、DVA-FL3G）で測定した。なお、光学的に透明でなくエリプソメーターで測定できない被膜については、表面粗さ計（Solian tech. 製、DEKTAK2A）で
- 20 測定した。

##### (4) セリア研磨試験

- 幅20mm（長さ20mm）であり長さ方向にR45の曲面を持つ金属片に綿布を貼り付け、これにガラス用研磨剤ミレークA(T)（三井金属鉱業製）を水道水に分散させたセリア懸濁液（10重量％）を染み込ませたものを摩擦子とした
- 25 。このとき摩擦子への荷重は3kgとした。この摩擦子を摺動速度60回/分で100mm×20mmの領域を研磨し、このとき研磨部分の中央部70mm×15mmの領域が親水化するまでの摺動回数（往復）を測定した。

表 8

	膜外観	膜厚 (nm)	初期性能		セリア研磨試験 (回)
			接触角 (°)	転落角 (°)	
実施例 3-1	無色透明	20	110	12	140
実施例 3-2	無色透明	20	109	13	200
実施例 3-3	無色透明	20	112	13	170
実施例 3-4	無色透明	20	112	13	140
実施例 3-5	無色透明	20	112	10	90
比較例 3-1	無色透明	20	110	14	40
比較例 3-2	白濁	100	107	14	40
比較例 3-3	無色透明	20	108	11	10
比較例 3-4	斑点	20	113	27	100
比較例 3-5	無色透明	10未満	78	20	15

## 実施例 3-2

フルオロアルキルシランとしてヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン〔  
 5  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、以降「C8FASC」と省略する〕を用いた以外は全て実施例 3-1 と同じにした。

## 実施例 3-3

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとして平均重合度が 300〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{300}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}$   
 10  $\text{H}_3)_3$ 〕のものを、フルオロアルキルシランとしてヘンイコサフルオロドデシルトリメトキシシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、以降「C10FASM」と省略する〕を用いた。また FAS 濃度は 10 重量%、シリコーン濃度は 1.5 重量%とした。塗布液の調製方法は実施例 3-1 と同様にした。

15

## 実施例 3-4

フルオロアルキルシランとしてヘンイコサフルオロドデシルトリクロロシラン



[ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、以降「C10FASC」と省略する]を用いた以外は全て実施例3-3と同じとした。

#### 実施例3-5

熱処理を $150^\circ\text{C}$ で10分間とした以外は全て実施例3-1と同じとした。

5

#### 比較例3-1

シリコン成分として両末端に1つずつヒドロキシル基を有する平均重合度が50のポリジメチルシロキサン [ $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ]を用いた以外は実施例3-1と同様にした。

#### 比較例3-2

10 シリカ濃度を0.5重量%とした以外は実施例3-1と同様にした。

#### 比較例3-3

得られた被膜の熱処理を省略した以外は全て実施例3-1と同じとした。

#### 比較例3-4

15 シリコン濃度を0重量%とした以外は全て実施例3-1と同じとした。すなわち、本比較例ではシリカからなるマトリックス中にアルコキシ基末端ジメチルシリコンを含有せずフルオロアルキルシランのみを含有する被膜を作製した。

#### 比較例3-5

シリカ濃度を0重量%とした以外は実施例3-1と同じとした。すなわち本比較例ではマトリックスとしてのシリカ成分を含有しない被膜を作製した。

20

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An article superior in making a waterdrop slip down a surface of the article, the article comprising:

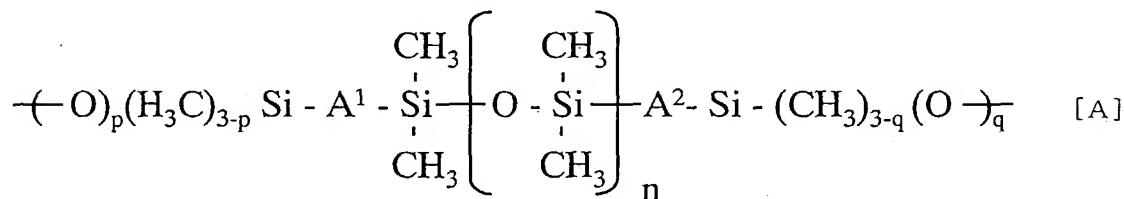
a substrate; and

5 a functional film formed on a surface of the substrate, the functional film comprising:

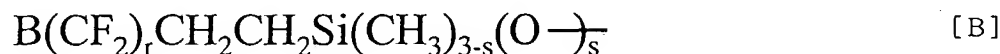
(a) a silica forming a matrix of the functional film;

(b) a dimethyl silicone represented by the general formula [A], the dimethyl silicone being in an amount of from 0.1wt% to 10wt%, based on a  
10 total weight of the silica; and

(c) a fluoroalkylsilane represented by the general formula [B],

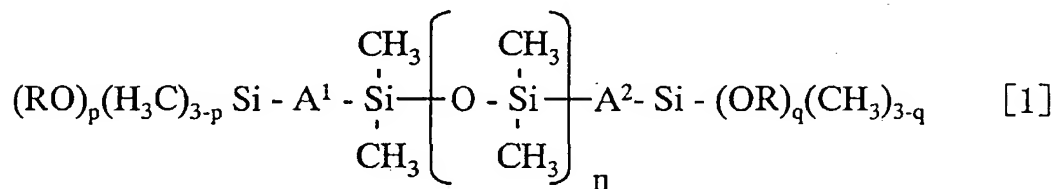


where each of A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> is independently a bivalent hydrocarbon group, -(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-NH-COO- group, where i is an integer of from 0 to 9, or oxygen; n is  
15 an integer of 2,000 or less and represents an average degree of polymerization; each of p and q is independently an integer of from 0 to 3; a total of p and q is 3 or greater; and each of terminal oxygens is independently bonded to a unit that is different from the dimethyl silicone or to another unit that is identical with the dimethyl silicone,

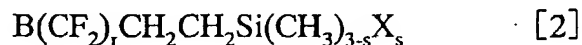


20 where B represents -CF<sub>3</sub> group or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3-t</sub>(O-)<sub>t</sub> group, where t is an integer of from 1 to 3; r is an integer of from 0 to 12; s is an integer of from 1 to 3; and a terminal oxygen is bonded to a unit that is different from the fluoroalkylsilane or to another unit that is identical with  
25 the fluoroalkylsilane.

2. An article according to claim 1, wherein n is an integer of from 5 to 1,000.
3. An article according to claim 1, wherein the fluoroalkylsilane is in an amount of from 3wt% to 20wt%, based on the total weight of the silica.
4. An article according to claim 3, wherein the fluoroalkylsilane is in an amount of from 20 moles to 200 moles, per mol of the dimethyl silicone.
5. A process for using an article according to claim 1, comprising the step of wiping the functional film of the article with a windshield wiper, when the article is used as a vehicular windshield.
6. A process for producing an article superior in making a waterdrop slip down a surface of the article, the process comprising the steps of:
  - (a) mixing a silica precursor sol with (i) an alkoxy-group-terminated dimethyl silicone that is represented by the general formula [1] and that is in an amount of from 0.1wt% to 10wt%, based on a total weight of a silica that is to be produced from the silica precursor sol and (ii) a fluoroalkylsilane represented by the general formula [2], such that the alkoxy-group-terminated dimethyl silicone and the fluoroalkylsilane are subjected to hydrolysis and polycondensation to form a polycondensation product and such that a coating liquid containing a mixture of the silica precursor sol and the polycondensation product is prepared; and
  - (b) applying the coating liquid to a substrate;



where each of A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> is independently a bivalent hydrocarbon group,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-NH-COO- group, where i is an integer of from 0 to 9, or oxygen; R is a  
monovalent hydrocarbon group; n is an integer of 2,000 or less and represents  
an average degree of polymerization; each of p and q is independently an  
5 integer of from 0 to 3; and a total of p and q is 3 or greater,



where B represents -CF<sub>3</sub> group or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3-t</sub>Y<sub>t</sub> group, where  
Y represents a hydrolysable group and t is an integer of from 1 to 3; X  
represents a hydrolysable group; r is an integer of from 0 to 12; and s is an  
10 integer of from 1 to 3.

7. A process according to claim 6, wherein a precursory film formed by  
the step (b) is heated at a temperature of from 80°C to 600°C into a  
functional film of the article.

15

8. A process according to claim 6, wherein n of the general formula [1] is  
from 5 to 1,000.

9. A process according to claim 6, wherein the fluoroalkylsilane of the  
20 step (a) is in an amount of from 3wt% to 20wt%, based on the total weight of  
the silica that is to be produced from the silica precursor sol.

10. A process according to claim 9, wherein the fluoroalkylsilane is in an  
amount of from 20 moles to 200 moles, per mol of the dimethyl silicone.

25

11. A process according to claim 6, wherein the silica precursor sol is  
prepared by subjecting an alkoxysilane to hydrolysis and polycondensation.

12. A process according to claim 6, wherein the silica precursor sol contains water and an acid catalyst.

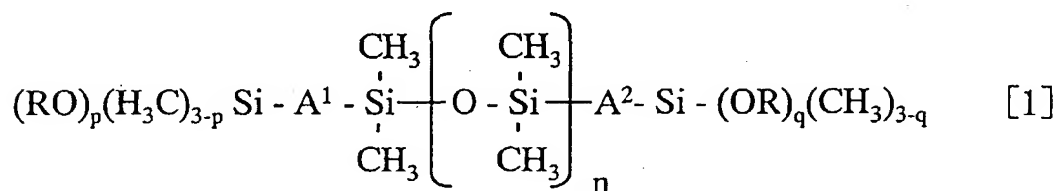
13. A process for producing an article superior in making a waterdrop slip down a surface of the article, the process comprising the steps of:

(a) subjecting an alkoxy silane to hydrolysis and polycondensation, thereby preparing a silica precursor sol;

(b) subjecting an alkoxy-group-terminated dimethyl silicone represented by the general formula [1] and a fluoroalkylsilane represented by the general formula [2] to hydrolysis and polycondensation, thereby preparing a polycondensation product;

(c) mixing the silica precursor sol with the polycondensation product, thereby preparing a coating liquid; and

(d) applying the coating liquid to a substrate,



15

where each of A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> is independently a bivalent hydrocarbon group, -(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-NH-COO- group, where i is an integer of from 0 to 9, or oxygen; R is a monovalent hydrocarbon group; n is an integer of 2,000 or less and represents an average degree of polymerization; each of p and q is independently an integer of from 0 to 3; and a total of p and q is 3 or greater,

20



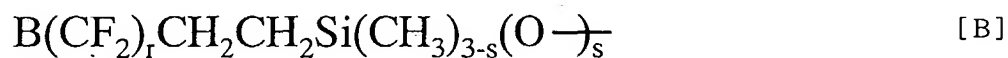
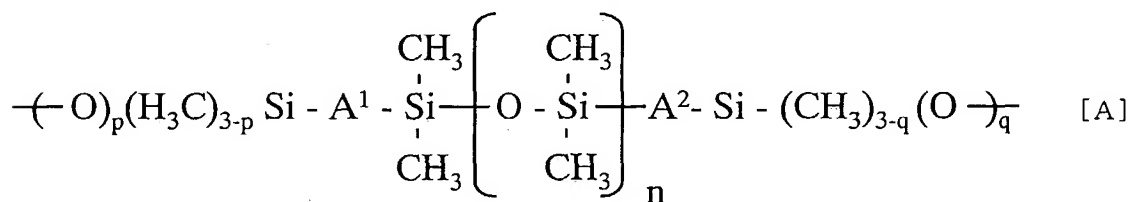
25

where B represents -CF<sub>3</sub> group or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3-t</sub>Y<sub>t</sub> group, where Y represents a hydrolysable group and t is an integer of from 1 to 3; X represents a hydrolysable group; r is an integer of from 0 to 12; and s is an integer of from 1 to 3.

14. A process according to claim 13, wherein a precursory film formed by the step (d) is heated at a temperature of from 80°C to 600°C into a functional film of the article.
- 5 15. A process according to claim13, wherein n of the general formula [1] is from 5 to 1,000.
16. A process according to claim13, wherein the fluoroalkylsilane is in an amount of from 3wt% to 20wt%, based on the total weight of the silica that is  
10 to be produced from the silica precursor sol.
17. A process according to claim16, wherein the fluoroalkylsilane is in an amount of from 20 moles to 200 moles, per mol of the dimethyl silicone.

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to an article superior in making a waterdrop slip down a surface of the article. This article includes a substrate; and a functional film formed on a surface of the substrate. This functional film contains: (a) a silica forming a matrix of the functional film; (b) a dimethyl silicone represented by the general formula [A], the dimethyl silicone being in an amount of from 0.1wt% to 10wt%, based on a total weight of the silica; and (c) a fluoroalkylsilane represented by the general formula [B].



# FIGURE

